

Translation

DE 23 66 046

Filed: April 30, 1973

Published: June 30, 1977

Applicant: Glacier GmbH Deva Werke

Inventor: Klaus Lichtinghagen

Title: Method of Producing a Polyimide Material

**Claim 1**

Method of producing a material with a low coefficient of friction, in particular a lubricating material, from a temperature-resistant polyimide material, characterized in that one adds to a temperature-resistant polyimide material 15-80 wt.%, preferably 40-60 wt.% organic or inorganic solid lubricants, which have by means of a suitable pretreatment, grain sizes ranging from 30 to 500 microns, preferably from 40 to 300 microns.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

DEUTSCHES PATENTAMT



PATENTAMT

**Behördeneigentum**

⑯

**Offenlegungsschrift 23 66 046**

⑯

Aktenzeichen: P 23 66 046.0

⑯

Anmeldetag: 30. 4. 73

⑯

Offenlegungstag: 30. 6. 77

⑯

Unionspriorität:

⑯ ⑯ ⑯

—

⑯

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung eines Polyimid-Werkstoffs

⑯

Ausscheidung aus: P 23 21 877.1

⑯

Anmelder: Glacier GmbH Deva Werke, 3570 Stadt Allendorf

⑯

Erfinder: Lichtinghagen, Klaus, 3575 Kirchhain

A 1 00 00 25 1

ORIGINAL INSPECTED

- 12 -

2366046

Glacier GmbH - DEVA WERKE

München, den 28.2.1977

Stadt Allendorf

Dr. H/3/se

u.Z.: Pat 11/10-77 M

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung eines Werkstoffes mit niedrigem Reibbeiwert, insbesondere Gleitwerkstoff, aus einem temperaturbeständigen Polyimid-Werkstoff, dadurch gekennzeichnet, daß einem temperaturbeständigen Polyimid-Werkstoff 15 bis 80 Gewichtsprozent, vorzugsweise 40 bis 60 Gewichtsprozent organische und/oder anorganische Festschmierstoffe zugesetzt werden, die mittels geeigneter Vorbehandlung Korngrößen zwischen 30 und 500 Mikron, vorzugsweise zwischen 40 und 300 Mikron aufweisen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dem Polyimid-Werkstoff noch zusätzlich 3 bis 5 Gewichtsprozent an Festschmierstoffen in Feinstform mit Korngrößen kleiner als 10 Mikron zugesetzt werden.

709826/0817

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyimid-Werkstoff in granulierter Form mit den ebenfalls granulierten, vorbehandelten Festschmierstoffen zu einem Verarbeitungsgranulat gemischt, anschließend auf über Schmelztemperatur des Chemiewerkstoffs erwärmt, sodann unter Druck verspritzt und ausgeformt sowie anschließend bei erhöhter Temperatur gealtert wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Erwärmung des Verarbeitungsgranulates vor dem Verspritzen auf eine Temperatur von 170 bis 200°C vorgenommen wird.

5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Spritzdruck 2 bis 6  $\text{Mp/cm}^2$ , vorzugsweise 4  $\text{Mp/cm}^2$  beträgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Alterung bei einer Temperatur von 250°C während einer Stunde erfolgt.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyimid-Werkstoff zunächst bei erhöhter Temperatur unterhalb der Temperatur seines Schmelzpunktes vorvernetzt, danach als Granulat aufbereitet und mit den ebenfalls granulierten, vorbehandelten Festschmierstoffen zu einem Ver-

• 3 •

arbeitungsgranulat gemischt wird, anschließend unter Druck verdichtet, sodann zur Endvernetzung des Chemiewerkstoffs erneut einer Wärmebehandlung unterzogen und hiernach bei erhöhter Temperatur gealtert wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyimid-Werkstoff bei 70 bis 110°C während einer Zeit von 30 bis 90 Minuten vorvernetzt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Verdichtung des Verarbeitungsgranulates mit einem Druck von mindestens 1,0 Mp/cm<sup>2</sup>, vorzugsweise von 5 bis 6 Mp/cm<sup>2</sup> erfolgt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das verdichtete Verarbeitungsgranulat bei einer Temperatur von 170 bis 200°C während 1 bis 2 Stunden endvernetzt wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Alterung des endvernetzten Polyimid-Werkstoffs mindestens eine Stunde lang bei einer Temperatur von 250°C vorgenommen wird.

- 13 -

• 4.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, da-  
durch gekennzeichnet, daß als Festschmierstoff Graphit,  
 $\text{MoS}_2$  oder Polytetrafluoräthylen eingesetzt wird.

Dr.-Ing. WERNER GEYER  
Dipl.-Ing.

Dr. rer. nat. HEINRICH HÄGEMANN  
Dipl.-Chem

FRANZ BEER  
Dipl.-Ing.

**PATENTANWÄLTE**

**2366046**

Destouchesstraße 60  
Postfach 40 07 45  
8000 München 40

Unser Zeichen: Pat 11/10-77 M  
our ref.: Dr.H/3/se

Telefon: (089) 30 40 71 \*  
Telex: 5-216 136 hage d  
Telegrammadresse: hagepatent

Glacier GmbH - DEVA WERKE  
Stadt Allendorf

München, den 28.2.1977

**Verfahren zur Herstellung eines Polyimid-Werkstoffs**

(Die Priorität der Ursprungsanmeldung P 23 21 877.1-43  
wird beansprucht.)

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Werkstoffs mit niedrigem Reibbeiwert, insbesondere Gleitwerkstoff, aus einem temperaturbeständigen Polyimid-Werkstoff.

## 6.

Für die Anwendung als Gleitwerkstoffe sind verschiedene Chemiewerkstoffe als Thermo- und Duroplaste bekannt. Diese Werkstoffe weisen jedoch entweder einen sehr großen Reibbeiwert, eine nur geringe Temperaturbeständigkeit oder eine relativ schlechte Belastbarkeit auf, was ihrer Verwendung vielfach eine Grenze setzt.

Neuere entwickelte Chemiewerkstoffe haben zwar die für Gleitwerkstoffe erforderliche größere Eigenfestigkeit sowie die ebenfalls erforderliche höhere Temperaturbeständigkeit, sind aber mit dem Nachteil eines ziemlich großen Reibbeiwertes behaftet. Bei diesen temperaturbeständigeren Chemiewerkstoffen handelt es sich um Werkstoffe aus der Gruppe der Polyimide, bei denen sich deren schwieriger Verarbeitungsgrad auch noch nachteilig auf eine wirtschaftliche Verarbeitbarkeit auswirkt, weswegen bisher eine wirtschaftliche Nutzung dieser Werkstoffe bei der Serienherstellung für Gleitwerkstoffe nicht erfolgen konnte.

Es ist weiter bekannt, daß man versuchte, durch eine einfache Beigabe von Festschmierstoffen, wie z.B. Graphit oder  $\text{MoS}_2$ , in feinstverteilter Form die Laufeigenschaften dieser Werkstoffe zu verbessern. Die hierbei erzielten Ergebnisse führten jedoch zu kaum nennenswerten Verbesserungen, die als Voraussetzungen für einen wirtschaftlichen

- 3 -

7.

Einsatz solcher Stoffe als Gleitwerkstoffe nicht ausreichten. Die gewünschte Verbesserung dieser Chemiewerkstoffe blieb den bisher bekannten Verfahren deswegen versagt, weil die Aktivität der Festschmierstoffe infolge deren vollkommener Einkapselung in den Grundwerkstoff beseitigt wird.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das eingangs genannte Verfahren so auszubilden, daß ein Chemiewerkstoff herstellbar ist, der bei einer guten, für die Serienherstellung geeigneten Verarbeitbarkeit sowohl einen im Vergleich zu den bisher bekannten Chemiewerkstoffen erheblich gesenkten Anfangsreibbeiwert als auch einen erheblich niedrigeren dynamischen Reibbeiwert innerhalb der durch die maximal zulässige Reibtemperatur gesetzten Grenze der Flächenpressung und Gleitgeschwindigkeit aufweist, ohne daß hierfür Nachteile in der Temperaturbeständigkeit oder Belastbarkeit des Werkstoffs in Kauf genommen werden müßten.

Die Erfindung löst diese Aufgabe dadurch, daß einem temperaturbeständigen Polyimid-Werkstoff 15 bis 80 Gewichtsprozent, vorzugsweise 40 bis 60 Gewichtsprozent organische und/oder anorganische Festschmierstoffe zugesetzt werden, die mittels geeigneter Vorbehandlung Korngrößen zwischen 30 und 500 Mikron, vorzugsweise zwischen 40 und 300 Mikron aufweisen.

- 4 -

. 9 .

Die erfindungsgemäße Lösung der Aufgabe geht davon aus, daß die Festschmierstoffe in Feinststruktur einer geeigneten Vorbehandlung unterworfen werden, die eine Einlagerung in einem Korngrößenbereich zwischen 30 und 500 Mikron gestattet. Durch Einlagerungen in diesem Korngrößenbereich wird erfindungsgemäß erreicht, daß die verwendeten organischen und/oder anorganischen Festschmierstoffe, die sich während des Gleitvorganges nur in feinster Form (kleinstmögliche Korngröße) aus diesen Einlagerungen freisetzen, ihre Schmieraktivität voll beibehalten, da die sich beim Gleitvorgang aus den eingelagerten Festschmierstoff-Nestern lösenden Feinstpartikel nicht bereits als Feinstpartikel vom umgebenden Chemiewerkstoff eingekapselt und damit schmierunaktiv sind. Durch die Erfindung wird erreicht, daß die Aktivität des Festschmierstoffes bei dessen Freigabe in feinstverteilter Form in die Gleitzone voll erhalten bleibt. Weiterhin sind bei dem nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Werkstoff größere gewichtsmäßige Zusätze an Festschmierstoffen möglich als bei deren Einlagerung in feinstverteilter Form, da durch die lokal klar abgegrenzte Einlagerung der Schmierstoff-Nester die Forde rung nach einer ausreichenden Brückenbildung im Grundwerkstoff leichter erfüllbar ist, ohne daß eine zu starke Einschränkung der Eigenfestigkeit des Grundwerkstoffs durch Unterschreiten örtlicher Mindest-Bindungsfestigkeiten auftritt, wie dies bei der Einlagerung feinstverteilten

- 8 -

.9.

Schmierstoffes leicht der Fall sein kann. Gleichzeitig ergibt sich eine wesentliche Verbesserung in der Verarbeitbarkeit des Gesamtwerkstoffs, da sich dieser auf dem Weg über ein aus granuliertem Chemiewerkstoff und vorbehandeltem, granuliertem Festschmierstoff bestehendes Verarbeitungsgranulat herstellen lässt, das seinerseits leicht ausgeformt werden kann.

Gerade durch die Erfindung wird es ermöglicht, Chemiewerkstoffe, von denen die Hersteller die Möglichkeit des Freisinterns ausschließen, überraschenderweise nach diesem wirtschaftlichen Arbeitsverfahren zu verarbeiten.

In weiterer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wählt man als Festschmierstoff Graphit,  $\text{MoS}_2$  oder Polytetrafluoräthylen (PTFE), die besonders gute Festschmiereigenschaften aufweisen.

In weiterer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden vorteilhafterweise dem Chemiewerkstoff während des Herstellungsverfahrens noch zusätzlich 3 bis 5 Gewichtsprozent an Festschmierstoffen in Feinstform mit Korngrößen kleiner als 10 Mikron zugesetzt. Diese geringen Beigaben von Feinstteilen des Festschmierstoffes im Korngrößenbereich unter 10 Mikron lagern sich unmittelbar in das zu vernetzende

- 8 -  
• 10.

Gefüge des Chemiewerkstoffs ein und verbessern das Fließverhalten des Grundwerkstoffs im Sinne einer preßtechnischen Verarbeitbarkeit.

Durch eine geeignete Auswahl der verwendeten Chemiewerkstoffe sowie durch eine passende Einlagerung von Festschmierstoffen im Rahmen der durch die Erfindung aufgezeigten Variationsbereiche ist es möglich, den verschiedensten Betriebseinflüssen des jeweils vorgesehenen Einsatzfalles, die sich aus Flächenpressung, Gleitgeschwindigkeit, Reibflächenzustand und Betriebstemperatur ergeben, Rechnung zu tragen und ein optimales Verschleißverhalten bei günstigsten Reibbeiwerten zu erzielen.

In weiterer vorteilhafter Ausgestaltung des erfindungsgemäß Herstellungsverfahrens wird der Chemiewerkstoff in granulierter Form mit den ebenfalls granulierten, vorbehandelten Festschmierstoffen zu einem Verarbeitungsgranulat gemischt, anschließend auf über Schmelztemperatur des Chemiewerkstoffes erwärmt, sodann unter Druck verspritzt und ausgeformt und anschließend bei erhöhter Temperatur gealtert.

Bei diesem Herstellungsverfahren ist es möglich, die Herstellung des Polyimid-Werkstoffs unter Ausnutzung der bekannten Spritztechnik gleichzeitig mit der Herstellung von Spritz-

- 2 -

. 11 .

teilen zu kombinieren, wobei unter Einhaltung der dem Chemiewerkstoff eigenen Schmelzphase eine spritztechnische Verarbeitung ohne den Zwischenschritt einer Vorvernetzung des Chemiewerkstoffs erfolgt. Wesentlich ist bei diesem Verfahren, daß die Beigabe der vorbehandelten Festschmierstoffe eine Korngrenze von 30 Mikron nicht unterschreitet, da sonst die Schmelzviskosität des Chemiewerkstoffs ungünstig beeinflußt wird. Es ist vorteilhaft, die Erwärmung des Verarbeitungsgranulates vor dem Verspritzen auf eine Temperatur von 170 bis 200°C vorzunehmen.

Im Gegensatz zu den bis jetzt bekannten Verarbeitungsverfahren von Thermoplasten müssen bei diesem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren wesentlich größere Spritzdrücke aufgebracht werden, die vorteilhafterweise in einem Bereich von 2 bis 6  $\text{Mp/cm}^2$ , vorzugsweise bei  $4 \text{ Mp/cm}^2$  liegen, weil dabei die Tendenz der erfindungsgemäß zugesetzten Festschmierstoffe verstärkt wird, beim Freiwerden innerhalb des Bewegungsablaufes der Gleitflächen zueinander aus der Einbettung heraus in die Gleitebene auszutreten, wo sie schmieraktiv wirksam werden.

In weiterer vorteilhafter Ausgestaltung der Erfindung wird die abschließende Materialalterung bei einer Temperatur von 250°C während einer Stunde vorgenommen.

709826/0817

- 6 -

. 18.

In einer weiteren Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Chemiewerkstoff zunächst bei erhöhter Temperatur unterhalb der Temperatur seines Schmelzpunktes vorvernetzt, danach als Granulat aufbereitet und mit den ebenfalls granulierten, vorbehandelten Festschmierstoffen zu einem Verarbeitungsgranulat gemischt, anschließend unter Druck verdichtet, sodann zur Endvernetzung des Chemiewerkstoffs erneut einer Wärmebehandlung unterzogen und hier-nach bei erhöhter Temperatur gealtert.

In der ersten Stufe dieses erfindungsgemäßen Herstellungs-verfahrens wird durch die Einwirkung einer unter dem Schmelzpunkt des Chemiewerkstoffs liegenden Temperatur, die vorteilhafterweise zwischen 70 und 110°C liegt und über eine Zeitdauer von 30 bis 90 Minuten, die ihrerseits wiederum abhängig ist von der Höhe der einwirkenden Temperatur, sich erstreckt, eine teilweise Vorvernetzung des Chemiewerkstoffs erreicht, um die Voraussetzung für eine weitere Verarbeitung durch ein Einbringen des Festschmier-stoffs zu schaffen. Danach erfolgt die Aufbereitung des Chemiewerkstoffs als Granulat und die Beigabe der ebenfalls granulierten Festschmierstoffe in den vorbehandelten Kornfraktionen von 30 bis 500 Mikron, vorzugsweise 40 bis 300 Mikron. Das dabei entstehende Verarbeitungsgranulat ist äußerst rieselfähig und leicht verarbeitbar; es ermög-

- 8 -

• 13 •

licht eine automatische Zuführung zu den Werkzeuggesenken für die anschließende Verdichtung und ergibt gleichzeitig niedrige Füllhöhen. Die sich anschließende Verdichtung im Werkzeug erfolgt auf herkömmlichen Pressen mit einem Verdichtungsdruck, der vorteilhafterweise über  $1,0 \text{ Mp/cm}^2$ , vorzugsweise bei 5 bis  $6 \text{ Mp/cm}^2$  liegt.

Der so erzeugte Grünling wird in einer nachgeschalteten Wärmebehandlung vollständig vernetzt, vorteilhafterweise bei einer Temperatur von 170 bis  $200^\circ\text{C}$  während einer Zeitdauer von 1 bis 2 Stunden. Es sind hier auch höhere Temperaturen und entsprechend niedrigere Einwirkzeiten vorstellbar oder tiefere Temperaturen und entsprechend längere Zeiten. Diese Wärmebehandlung erfolgt in der Art der Freisinterung, wobei der Grünling außerhalb des Preßwerkzeuges im freien Raum der Temperatureinwirkung ausgesetzt wird. Ihr schließt sich unmittelbar eine weitere Wärmebehandlung zur Alterung des Werkstoffs an, die bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise bei  $250^\circ\text{C}$  während einer Zeitdauer von mindestens einer Stunde erfolgt. Der Vorteil bei dieser Herstellungsmethode liegt auch darin, daß der Chemiewerkstoff hierbei keine Schmelzphase durchläuft und somit eine maßlich einwandfreie und formgerechte Herstellung von Gleitelementen ohne weitere Nachbehandlung gleichzeitig mit der Herstellung des erfindungsgemäßen Werkstoffs erfolgen kann.

14.  
Im folgenden werden zur näheren Darstellung der erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren zwei ausgeführte Beispiele angegeben:

1. Beispiel:

Ein geeignetes Polyimid wird mit 3 bis 5 Gewichtsprozenten Graphit, der in Feinstform kleiner Korngrößen unter 10 Mikron vorliegt, zu einem Granulat verarbeitet und hiervon 40 Gewichtsprozent mit 60 Gewichtsprozent vorbehandeltem Graphit in der Kornfraktion 40 Mikron bis 300 Mikron zu einem Verarbeitungsgranulat gemischt. Das Granulat wird über eine Füllvorrichtung automatisch in ein Preßwerkzeug eingefüllt und zur Erzeugung des Grünlings einem Preßdruck von 5 Mp/cm<sup>2</sup> ausgesetzt. Das ausgeformte Teil wird in einem Umluftwärmeschrank in einer ersten Stufe zwei Stunden lang einer Temperatur von 190°C ausgesetzt und ohne Veränderung anschließend eine Stunde lang bei 250°C vollständig vernetzt (gealtert). Durch eine entsprechende maßliche Auslegung des Werkzeuges befindet sich nunmehr auch gleich das so hergestellte Teil in einem passungsgerechten, einbaufähigen Zustand.

- 14 -

15.

2. Beispiel:

Von einem geeigneten Polyimid in granulierter Form werden 40 Gewichtsprozent mit 60 Gewichtsprozent vorbehandeltem, granuliertem Graphit in der Kornfraktion 40 bis 300 Mikron zu einem Verarbeitungsgranulat gemischt.

Dieses Gemisch wird im Masse-Zylinder einer Spritzgußmaschine auf 170°C erwärmt und bei dieser Temperatur in die vorgewärmte Spritzgußform bei einem spezifischen Spritzdruck von 4 MP/cm<sup>2</sup> eingedrückt und verspritzt.

Nach erfolgter Ausformung wird eine Wärmebehandlung bei 250°C während einer Stunde nachgeschaltet, um eine endgültige Stabilisierung des erzeugten Gleitwerkstoffes zu bewirken.

ORIGINAL INSPECTED